BEITRÄGE

ZUR KENNTNIS DES

Metabrom-β-phenylhydroxylamins

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

ERNEST FEILMANN

AUS NOTTINGHAM

(ENGLAND).

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1898.

BEITRÄGE

ZUR KENNTNIS DES

Metabrom-β-phenylhydroxylamins

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

ERNEST FEILMANN

AUS NOTTINGHAM

(ENGLAND).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1898.

TO MY DEAR PARENTS

THIS TREATISE IS AFFECTIONATELY

DEDICATED.

Die vorliegende Arbeit wurde im analytisch-chemischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums zu Zürich ausgeführt und wurde im Herbst 1897 beendet.

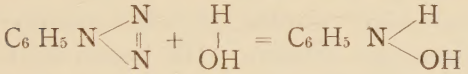
Es sei mir gestattet an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Doktor E. Bamberger, auf dessen Veranlassung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die Unterstützung und Anregung, die er meinen Arbeiten stets in so grossem Masse entgegenbrachte, meinen innigsten Dank auszusprechen.

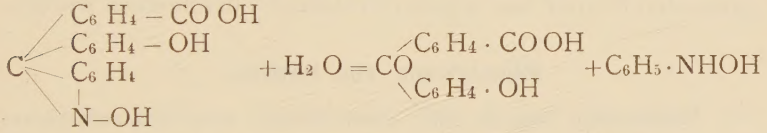
Digitized by the Internet Archive
in 2026

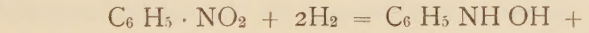
https://archive.org/details/IA41548622_0146

Einleitung.

Das erstbekannte, und zugleich einfachste, Alphylhydroxylamin, das β-Phenylhydroxylamin, wurde erst im Jahre 1894 gleichzeitig von Bamberger [1]) und Wohl [2]) entdeckt, obgleich schon lange vorher Thatsachen bekannt waren, die die intermediäre Bildung dieses Körpers bei gewissen Reaktionen wahrscheinlich machten. So wurde das Umlagerungsprodukt des β-Phenylhydroxylamins, das p-Amidophenol, von P. Griess, durch Kochen von Diazobenzolimid mit Schwefelsäure,[3]) von P. Friedländer durch Schmelzen des Phenolphthaleïnoxims mit Natron,[4]) und von Gattermann durch elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in schwefelsaurer Lösung,[5]) erhalten.







Die Alphylhydroxylamine sind, nur weil sie gegen Alkalien und Säuren so unbeständig sind, den früheren Forschern bei zahlreichen Versuchen über die Reduktion aromatischer Nitrokörper entgangen.

---

[1]) Berichte XXVII, pag. 1347.
[2]) Berichte XXVII, pag. 1432.
[3]) Berichte XIX, pag. 314.
[4]) Berichte XXVI, pag. 177.
[5]) Berichte XXVI, pag. 1845.

Sie wurden zuerst durch Kochen der entsprechenden Nitrokörper mit Zinkstaub und Wasser bereitet, dann folgten andere neutrale Reduktionsmittel, darunter Zink-amalgam mit wässriger Aluminiumsulfat-Lösung, nach welcher Methode Bamberger und Maja Knecht,[1]) unter anderen Derivaten das m-Brom-β-phenylhydroxylamin herstellten.

Die weitere Untersuchung dieses Körpers ist Zweck dieser Arbeit gewesen.

Theoretischer Teil.

Darstellung.

Der Körper wurde aus m-Bromnitrobenzol durch Reduktion mittelst 5%iger Zinkamalgam und Aluminiumsulfat-Lösung bereitet. Die Ausbeute betrug beinahe 40% der theoretischen Menge, und als Nebenprodukte wurden Metadibromazoxybenzol und Metadibromazobenzol erhalten. Die beiden letztgenannten Körper sind schon von Gabriel[2]) beschrieben worden.

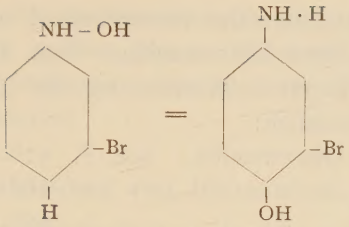
Einwirkung von Säuren.

Untersucht wurde die Einwirkung von Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure, alle in verdünntem Zustand. Die Einwirkung von Schwefelsäure unterschied sich erheblich von der der zwei anderen. Es entstand nämlich hierbei hauptsächlich o-Brom-p-amidophenol, offenbar durch Umlagerung des Hydroxylamins unter Einfluss der Säure, wobei die Hydroxylgruppe in die Para-Stellung zum Stickstoffatom wandert, eine ähnliche Umwandlung wie die der Diazoamido- in Amidoazoverbindungen und viele andere.

---

[1]) Berichte XXIX, pag. 863.

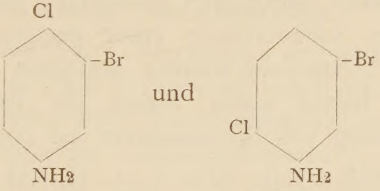
[2]) Berichte IX, pag. 1405, 1407.



Der Körper ist schon von Hölz [1]) beschrieben und stimmt mit den von ihm angegebenen Daten überein. Seine Identität wurde auch durch Oxydation zu Monbromchinon bestätigt.

Ferner wurde, wie auch bei Einwirkung der beiden anderen Säuren das oben erwähnte Metadibromazoxybenzol erhalten und stimmte mit den Angaben überein, nur konnte es durch Reinigung aus Alkohol mit Tierkohle fast weiss erhalten werden, während Gabriel es als strohgelb angiebt.

Metabromanilin wurde auch in kleiner Menge gefunden. Mit Salzsäure entstehen, neben dem Dimetabromazoxybenzol und viel Harz, zwei Monochlormonobromaniline, das eine fest, das andere wahrscheinlich flüssig, vermutlich



Eine 2 Chlor—5 Bromanilin, Sch. P. 44°·5 ist schon von Clark [2]) beschrieben worden, stimmt aber in seinen Eigenschaften mit den von mir gefundenen nicht überein. Es entstand auch ein blauer Farbstoff in kleiner Quantität, auch Spuren eines Paraamidophenols und, als Acetylprodukt in kleiner Quantität isoliert, eine Base, die Chlor und vielleicht auch Brom enthielt. Mit Bromwasserstoffsäure verlief die Reaktion viel glatter wie mit Salzsäure. Ein ähnlicher blauer Farbstoff wurde zu etwa 15 % erhalten. Als Hauptprodukt

[1]) Journ. f. prakt. Chemie (2), pag. 32, 65.

[2]) American Chem. Journ. pag. 14, 56.

erschien aber das Dimetabromazoxybenzol in grosser Menge, auch etwa 3 % eines Dibromanilins. Sch. P. 53°. Drei Dibromaniline mit Brom in Metastellung zur Amidogruppe sind schon bekannt, nämlich:

2—5	Dibromanilin.	Sch.-P.	51°— 2° [1])
3—4	»	» »	80° · 4 [2])
3—5	»	» »	56° · 5 [3])

Das 3—4 Dibromanilin kann der von mir untersuchte Körper nicht sein, einer der beiden anderen wäre aber möglicherweise damit identisch, besonders das 2—5 Dibromanilin.

Einwirkung schwefliger Säure.

Durch die Untersuchungen von Bamberger und Hindermann [4]) und E. v. Meyer wissen wir, dass bei Einwirkung schwefliger Säure auf Phenylhydroxylamin eine Mischung von Phenylsulfaminsäure und o-Benzolamidosulfonsäure erhalten wird. Beim Erhitzen des Bariumsalzes der Sulfaminsäure wurde aber dieselbe in Sulfanilsäure umgelagert.

Etwas später wurde von Bamberger und Kunz [5]) gezeigt, dass man die Sulfaminsäure unter geeigneten Bedingungen auch in die o-Amidosulfonsäure umlagern kann. Paal und Kretschmer [6]) hatten schon vorher die Phenylsulfaminsäure durch Einwirkung von Sulfaminsäure auf Anilin erhalten.

$$C_6 H_5 NH_2 + NH_2 \cdot SO_3 H = C_6 H_5 NH \cdot SO_3 NH_4$$

Bei der Einwirkung schwefliger Säure auf m-Brom-β-phenylhydroxylamin entsteht m-Bromphenylsulfaminsäure und eine Sulfonsäure, die man wohl auf Grund der oben zitierten Forschungen als m-Brom-o-Sulfanilsäure ansehen darf. Eine isomere Sulfonsäure des m-Bromanilins ist schon von Borns [7])

[1]) Meyer u. Stüber, Annalen, pag. 165, 180.
[2]) W. Körner, Assi d. R. Acc. d. Lincei. Rudet. 1894. I. Sem. pag. 157—8
[3]) Körner, Jahresbericht ü. die Fortschr. d. Chemie 1875, pag. 344.
[4]) Berichte XXX, pag. 654.
[5]) Berichte XXX, pag. 2274.
[6]) Berichte XXVII, pag. 1241.
[7]) Berichte VIII, pag. 1072.

durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acet-m-Bromanilid erhalten worden, dessen Bariumsalz mit zwei Molekülen Wasser krystallisiert. Die von mir analysierte Säure krystallisierte wasserfrei.

Einwirkung von Diazosalzen.

Das Metabrom-β-phenylhydroxylamin verhält sich, Diazosalzen gegenüber ganz analog den anderen bisher untersuchten Körpern dieser Klasse [1]) nach der Gleichung:

$$C_6H_4Br.NHOH + N \equiv \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{N}} - R = C_6H_4Br.-N(OH)-N=N-R + HCl$$

Die entstandenen Diazo-oxyamidokörper besitzen alle schwach saure Eigenschaften. Im Falle des Paranitrokörpers ist diese saure Eigenschaft durch die Anwesenheit der Nitrogruppe bedeutend gesteigert. Alle geben die für diese Körperklasse charakteristischen Färbungen mit Ferrichlorid und mit α-Naphthylamin und Eisessig.

Einwirkung von Aldehyden.

Wie die anderen bisher untersuchten aromatischen Hydroxylamine verbindet sich das m-Brom-β-phenylhydroxylamin mit aromatischen Aldehyden unter Wasserabspaltung zu Carbazoxykörpern oder substituierten Isobenzaldoximen.[2]) Die Verbindungen mit Benzaldehyd, Para- und Ortho-oxybenzaldehyd, und Para- und Metanitrobenzaldehyd wurden untersucht.

$$C_6H_4Br \cdot NHOH + O = CH - R = C_6H_4Br - \underset{\diagdown O \diagup}{N - CH} - R + H_2O$$

Der Salicylaldehyd liefert interessanter Weise im Gegensatz zum farblosen Derivat des p-Oxybenzaldehyds einen tiefgelb gefärbten Körper.

[1]) Blaskopf, Inaug.-Diss. Basel 1896. L'Orsa, Inaug.-Diss. Zürich 1896. Stiegelmann, Inaug.-Diss. Zürich 1896. Bamberger u. Renauld, Berichte XXX, pag. 2278.

[2]) Bamberger, Berichte XXVII, pag. 1556. Blaskopf, Inaug.-Diss. 1896. Stiegelmann, Inaug.-Diss. Zürich 1896. L'Orsa, Inaug-Diss. Zürich 1896. Hindermann, Inaug.-Diss. Zürich 1897.

Einwirkung von Phenylisocyanat.

Mit Phenylisocyanat verbinden sich aromatische Hydroxylamine zu Harnstoffderivaten [1]),

$$R \cdot NH\,OH + C_6H_5 - N = CO = CO\begin{matrix} NH \cdot C_6H_5 \\ N(OH) \cdot R \end{matrix}$$

und mit Phenylsenföl zu den entsprechenden Schwefelderivaten. Das m-Brom-β-phenylhydroxylamin reagiert mit grösster Leichtigkeit in normaler Weise mit Phenylisocyanat, dagegen gelang es nicht, den Körper mit Phenylsenföl in Reaktion zu bringen.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid wirkt auf Alphylhydroxylamine unter Bildung von Mono- und Dibenzhydroxomsäuren, indem zuerst das an Stickstoff und nachher das an Sauerstoff gebundene Wasserstoffatom durch die Benzoylgruppe ersetzt wird.[2])

$$R \cdot NH\,OH + C_6H_5 \cdot CO\,Cl = R - N\begin{matrix} CO\,C_6H_5 \\ OH \end{matrix} + H\,Cl$$

$$R - N\begin{matrix} CO\,C_6H_5 \\ OH \end{matrix} + C_6H_5 \cdot CO\,Cl = R - N\begin{matrix} CO\,C_6H_5 \\ O - CO\,C_6H_5 \end{matrix} + H\,Cl$$

Diese Körper können als Alphylderivate der von Lassen [3]) entdeckten Hydroxomsäuren aufgefasst werden und haben mit denselben viel Ähnlichkeit. Zum Beispiel geben die Monobenzoylprodukte wie jene eine kirschrote Färbung mit Ferrichlorid.

Das m-Brom-β-phenylhydroxylamin reagiert leicht mit einem Molekül Benzoylchlorid auf gewöhnliche Weise, der Eintritt der zweiten Benzoylgruppe erfolgt aber viel schwieriger und der Dibenzoylkörper wurde nur als Nebenprodukt bei der ersten Reaktion erhalten, nicht durch Benzoylierung des Monobenzoylkörpers. Dieses Verhalten ist wohl durch die, durch das Bromatom verursachte, geschwächte Basicität des m-Brom-β-phenylhydroxylamins zu erklären.

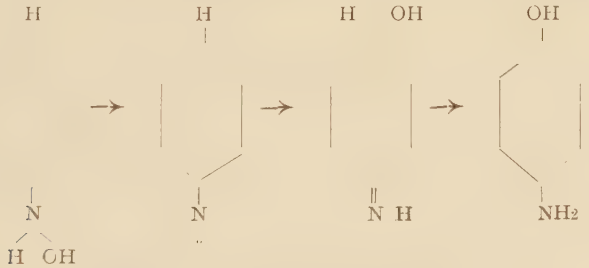
[1]) Blaskopf, Inaug.-Diss. Basel 1896. L'Orsa, Inaug.-Diss. Zürich 1896.
[2]) L'Orsa, Inaug.-Diss. Zürich 1896.
[3]) L'Orsa Inaug.-Diss. Zürich 1896.

Einwirkung von Luft.

Die Einwirkung von Luft auf Alphylhydroxylamine ist schon von L'Orsa [1]) und von Hindermann [2]) untersucht worden. L'Orsa findet, dass das p-Tolylhydroxylamin unter diesen Bedingungen p-Toluidin neben Azoxytoluol und Nitrosotoluol liefert. Hindermann erhält unter denselben Bedingungen aus dem p-Phenylhydroxylamin Azoxybenzol und Nitrosobenzol. Anilin wurde trotz sorgfältiger Untersuchung nicht gefunden.

m-Brom-β-phenylhydroxylamin liefert bei Einwirkung von Luft in wässeriger Lösung den entsprechenden Azoxykörper neben einem halogenhaltigen, sehr schwach basischen Körper, dessen Acetylprodukt bei 111—112° schmilzt und einer Spur eines Paraamidophenols.

Nach gefälliger Privatmitteilung Herrn Prof. Dr. Bambergers entsteht bei Einwirkung von Luft auf Alphylhydroxylaminen quantitativ Wasserstoffsuperoxyd. Auch hat er mit ziemlicher Sicherheit festgestellt, dass das Phenylhydroxylamin bei der Umwandlung mit Säuren folgende Stufen durchläuft:



Einwirkung von Natronlauge.

Bei Einwirkung konzentrierter Natronlauge lieferte das m-Brom-β-phenylhydroxylamin der Hauptsache nach (70 %) das s-Metadibromazoxybenzol, was mit anderen Beobachtungen übereinstimmt.[3]) Nebenbei waren Nitro- und Nitrosokörper durch den Geruch deutlich erkennbar. Die Reaktionsprodukte wurden nicht weiter untersucht.

[1]) L'Orsa, Inaug.-Diss. Zürich 1896.
[2]) Inaug.-Dissertation, Zürich 1897.
[3]) L'Orsa, Inaug.-Diss. Zürich 1896. Stiegelmann, Inaug.-Diss. Zürich 1896.

Darstellung des m-Brom-β-phenylhydroxylamins.

40 gr. m-Bromnitrobenzol wurden in 400 ccm. Alkohol gelöst und, auf 80° erwärmt, 30 Minuten lang mit 1200 gr. 5-prozentigem Zinkamalgam und einer Lösung von 80 gr. Aluminiumsulfat in 600 ccm. Wasser geschüttelt, zweckmässig in vier Flaschen verteilt. Dann wurde vom Amalgam geschieden, filtriert, und mit heissem Alkohol nachgewaschen.

Niederschlag. Die hauptsächlich anorganische Masse wurde mit Äther ausgezogen. Nach Verdunstung des Äthers verblieb derselbe unreine Azoxykörper, welcher unten beschrieben wird.

Filtrat. Beim Abkühlen schieden sich manchmal wenige rote Nadeln ab, welche filtriert wurden.

Krystalle. Siehe A.

Filtrat. Der Alkohol wurde möglichst schnell abdestilliert. Es hinterblieb eine wässrige Lösung und ein rotbraunes Öl. Die Lösung wurde durch ein Faltenfilter gegossen und das Öl, welches beim Abkühlen erstarrte, wiederholt mit Wasser ausgekocht.

In Wasser Unlösliches. Siehe B.

Wässrige Filtrate. Wurden von aussen mit Eis abgekühlt. Hierbei schied sich das m-Brom-β-phenylhydroxylamin fast rein in seidenglänzenden Blattern vom Sch.-P. 63° ab und wurde abfiltriert. So wurden etwa 12 gr. gewonnen. Die wässrigen Mutterlaugen wurden unter Kochsalzzusatz ausgeäthert. Der Äther wurde dann verdunstet und der Rückstand auch aus kochendem Wasser krystallisiert. So wurden noch etwa 2 gr. erhalten, so dass die ganze Ausbeute etwa 38% der Theorie betrug.

B. Der in Wasser unlösliche Rückstand besitzt gewöhnlich den Sch.-P. 106—7° und scheint aus einem unzertrennbarem

Gemisch von *s*-Dimetabromazoxy- und *s*-Dimetabromazobenzol zu bestehen.

Er ist hellrot gefärbt und krystallisiert aus Alkohol in schönen Blättern. Er giebt mit concentrierter Schwefelsäure die charakteristische Reaktion des *s*-Dimetabromazoxybenzols [1]), nämlich eine gelbe Lösung in der Kälte, welche beim Erwärmen blutrot wird. Durch Reduktion mit alkoholischem Schwefelammonium wurde es nach Gabriels Vorschrift in reines *s*-Dimetabromhydrazobenzol verwandelt. Der so erhaltene *s*-Dimetabromhydrazobenzol vom Sch. P. 111—2° stimmte in seinen Eigenschaften mit den von Gabriel [1]) angegebenen überein und wurde in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

A. Sehr wenig. Aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert, rein in schönen orangefarbenen Nadeln. Sch. P. 123°.5 unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther. Der Körper erwies sich als vollständig identisch mit dem, aus dem obenerwähntem *s*-Dimetabromhydrazobenzol, nach Vorschrift von Gabriel [2]) dargestelltem Azokörper.

Das auf obige Art erhaltene m-Brom-*β*-phenylhydroxylamin wurde durch Lösen in wenig Benzol und Fällung mit Petroläther ganz rein erhalten. Der reine Körper besteht aus prachtvollen, silberglänzenden Blättern, vom Schmelzpunkt 66°.5 sehr leicht löslich in Äther, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, aber in beiden letztgenannten Lösungsmitteln in der Wärme ziemlich leicht löslich. In Benzol ist der Körper leicht löslich, in Petroläther fast unlöslich.

An der Luft und am Licht wird das Hydroxylamin ziemlich langsam zersetzt, viel schneller bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Es verstäubt leicht und verursacht dann heftiges Niessen. Es wirkt auch sehr unangenehm und schmerzhaft auf der Haut, indem es Blasen zieht. Beim längeren Kochen mit Wasser wird der Körper zersetzt. Mit Fehlingsche Lösung geben seine Lösungen zuerst einen grasgrünen Niederschlag,

1) Gabriel. Berichte IX, 1406.

welcher sich beim Kochen unter Bildung von Kupferoxydul zersetzt.

Mit Ferrichloridlösung entsteht ein gelblich-weisser Niederschlag vom entsprechenden Nitrosokörper, am Geruch und am grünen Destillat beim Kochen erkennbar. Der Schmelzpunkt des reinen m-Brom-β-phenylhydroxylamins ist abhängig von der Art des Erhitzens. Sch.-P. 66°.5 wird erhalten durch Eintauchen in ein Bad bei etwa 60° und langsames Erhitzen.

Analyse.

0.1448 gr. gaben 10.4 ccm. Stickstoff bei 15° und 706 mm.
0.1393 » » 0.1383 gr. Ag. Br.
0.2623 » » 0.3692 gr. CO_2 und 0.0756 gr. H_2O.

	Gefunden.	*Ber. für* C_6H_4 Br. NH OH	*Fehler.*
N.	7.77 %	7.45 %	+ 0.32
Br.	42.24 »	42.55 »	— 0.31
C.	38.39 »	38.30 »	+ 0.09
H.	3.20 »	3.19 »	+ 0.01

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure.

7.4 gr. m-Brom-β-phenyl-hydroxylamin wurden mit 60 ccm. verdünnter Schwefelsäure, welche 6 ccm. concentrierter Säure enthielten, gekocht, bis eine Probe, mit Ferrichloridlösung gekocht, keinen Nitrosogeruch, sondern einen reinen Chinongeruch zeigte. Nach 9 Minuten war die Reaktion beendet. Die Flüssigkeit wurde beim Kochen allmählich dunkler, erst gelbbraun, dann chokoladebraun und endlich purpurn. Zugleich schied sich ein braunes Öl aus, welches beim gelinden Abkühlen erstarrte. Das Ganze wurde heiss filtriert.

Rückstand. Siehe A.

Filtrat war purpurn und wurde mit Äther ausgeschüttelt.

Äther-Extrakt. War rötlich. NachTrocknen mit $CaCl_2$ hinterliess er beim Verdunsten nur Spuren.

Wässrige Lösung war noch purpurn. Sie wurde mit Kalilauge in Überschuss versetzt und nochmals ausgeäthert, nachdem sie vom entstandenen Kaliumsulfat abfiltriert worden war. Die alkalische Lösung war zuerst farblos, wurde aber bald an der Luft wieder purpurn.

Äther-Extrakt. War rot. Siehe B.

Wässrige Lösung. Wurde mit CO_2 gesättigt und mit Äther ausgeschüttelt.

Äther-Extrakt. War tief rot. Siehe C.

Wässriger Rückstand. Hinterliess beim Verdampfen anorganischeRückstände.

A. Grün-graue, harte Masse. Sch. P. 107° C. Gewicht 1.15 gr. Aus Alkohol umkrystallisiert, bräunliche Tafeln Sch. P. 109.5—10.5° konstant.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, mässig schwer löslich in Alkohol, sehr löslich in Äther. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sie sich beim Verdunsten in gelben Tafeln aus. In concentrierter Schwefelsäure löst sie sich zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erwärmen blutrot wird.

Analyse.

0.1832 gr. gaben 0.2687 gr. CO_2 und 0.0432 gr. H_2O
0.1115 » » 0.1178 » Ag Br.

	Ber. für $(C_6H_4Br)_2N_2O$	*Gefunden.*	*Fehler.*
Proz. C.	40.45	40.00	— 0.45
» H.	2.25	2.62	+ 0.37
» Br.	44.94	44.96	+ 0,02

Eigenschaften und Analysen entsprechen dem *s*-Metadibromazoxybenzol [1]).

[1]) Gabriel. Ber. IX, 1405.

B. Die Lösung wurde mit Aetzkali getrocknet, wobei sie zuerst farblos, dann stahlblau, mit eigentümlicher Fluorescenz wurde.

Der Äther wurde dann verdunstet. Es hinterblieb sehr wenig einer festen Masse. Eine Probe, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und diazotiert, gab mit alkalischer R-salz-Lösung eine tiefrote Färbung, war also eine primäre Base. Der Körper wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht, dann mit Wasser und Kochsalz versetzt, nochmals gekocht und filtriert.

Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 85°.5 ab. Aus Wasser umkrystallisiert Schmelzpunkt 86°.5. Wegen Mangel an Material konnte nicht weiter umkrystallisiert werden. m-Bromacetanilid schmilzt bei 87°.5, daher war die Base höchstwahrscheinlich Metabromanilin.

C. Die Lösung wurde mit Potasche getrocknet und dann langsam verdunstet, wobei folgende Fraktionen als braungefärbte Krystallmassen erhalten und abfitriert wurden.

I.	0.98 gr.	vom	Schmelzpunkt	161°.5—2°
II.	0.82 »	»	»	159°.5—60°
III.	0,1 »	»	»	161°.5—2°
IV.	0.18 »	»	»	159°
V.	0.8 »	»	»	146°
VI.	0.1 »	»	»	155°
VII.	0 1 »	»	»	160°
	3.08			

Aus Wasser mit wenig Schwefelsäure umkrystallisiert wurde der Körper rein erhalten in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 161°.5—2°. Aus Benzol umkrystallisiert, wurden lange weisse Nadeln erhalten. Der Körper wird allmählich braun an der Luft, ohne wesentliche Zersetzung. Er löst sich leicht in verdünnten Säuren und Alkalien. Die Lösung in Natronlauge giebt mit α-Naphtol-Lösung und Ferricyankalium eine tiefblaue Färbung, auch wenn sie mit α-Naphtol-Lösung an der Luft geschüttelt wird. In Wasser ist der

Körper ziemlich leicht löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Ferrichlorid eine purpurne Färbung, beim Kochen zerstört unter Entwicklung von Chinongeruch. Auch mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat erhält man Chinongeruch.

Alle Eigenschaften entsprechen dem o-Brom-p-amidophenol. C_6H_3 Br(NH_2).(OH) Br: NH_2 : OH = 1 : 3 : 6.

Analyse. 0.1289 gr. gaben 0.1305 gr. Ag Br.

Ber. für C_6H_3 Br. NH_2 NH_2 OH		*Gefunden.*	*Fehler.*
Br.	42.55 %	43.08 %	+ 0.53 %

0.5 gr. des Körpers wurden zur weiteren Identifizierung in 20 ccm. $\frac{2}{1}$ Normalschwefelsäure gelöst und mit der berechneten Menge (= 0.27 gr.) $K_2Cr_2O_7$, in 7 ccm. Wasser gelöst, unter Eiskühlung versetzt. Dann wurde das Ganze mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Der Schwefelkohlenstoff färbte sich rotbraun und hinterliess beim Verdunsten 0.43 gr. brauner, diamantglänzender Krystalle (86.5 % der Theorie) vom Sch.-P. 54°.5.

Aus Ligroin umkrystallisiert wurde der Körper rein erhalten. Sch.-P. 55°.5—56°.5. Man erhält den Körper, durch Ausspritzen aus der alkoholischen Lösung mit Wasser, in hellgelben Tafeln, die beim Stehen allmählich dunkel werden. Der Körper ist leichtlöslich in Natronlauge mit grüner Farbe, aber die Lösung wird sehr schnell rotbraun. Alle Eigenschaften der Substanz entsprechen dem Monobromparabenzochinon. In Alkohol ist die Substanz leicht löslich.

Es wurde also bei dieser Reaktion hauptsächlich o-Brom-p-Amidophenol erhalten, daneben *s*-Metadibromazoxybenzol und, in kleiner Menge, m-Bromanilin.

Einwirkung wässriger Salzsäure.

15 gr. Metabrom-β-phenylhydroxylamin wurden mit 220 ccm. verdünnter Salzsäure, 70 ccm. einer Säure vom spec. Gewicht 1·191 enthaltend, 5 Minuten lang gekocht. Nach diesem Zeitraum entwickelte eine Probe keinen Nitrosogeruch beim Kochen mit Ferrichloridlösung. Die Farbe der Flüssigkeit änderte sich während der Reaktion von gelb nach braun und endlich nach purpurn. Ein braunes Öl setzte sich am Boden ab und wurde durch geringes Kühlen der Flüssigkeit fest. Das Ganze wurde dann heiss filtriert.

Rückstand. Siehe A.

Filtrat. Wurde abgekühlt, wobei sich weisse Krystalle abschieden, welche abfiltriert wurden.

Krystalle. Wurden purpurn und schmierig an der Luft. Sch. P. ca. 200°. 0.1 gr.

Filtrat war purpurn. Wurde mit Äther ausgeschüttelt.

Äther-Extrakt. Siehe B.

Wässriger Rückstand war gelblichrot. Wurde mit Kalilauge in Überschuss versetzt, wobei er dunkelrot wurde und nochmals mit Äther ausgezogen.

Äther-Extrakt. Siehe C.

Wässriger Rückstand. Wurde mit Kohlensäure gesättigt, wobei er seine dunkle Farbe behielt und nochmals mit Äther ausgezogen.

Äther-Extrakt. Siehe D.

Wässriger Rückstand. Siehe E.

A. 2 gr. einer grauen Masse vom Sch. P. 107—9°, die nichts an kochende Salzsäure abgab. Aus Alkohol unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert wurde der Körper rein erhalten in hellgelben Tafeln vom Sch. P. 109—10°, die alle Reaktionen des s-Metadibromazoxybenzols zeigten.

Analyse. 0·2122 gr. gaben 15·9 ccm. Stickstoff bei 22° und 725 mm.

Gefunden.	8·07% N
Ber. für $(C_6H_4Br)_2N_2O$.	7·86 „ „
Fehler.	+0·21% N

B. 5 Liter Äther waren nötig um die saure Lösung erschöpfend auszuäthern. Der grösste Teil des Äthers wurde von der roten Lösung abdestilliert. Hierbei schieden sich braune Krystalle aus, welche abfiltriert wurden.

Krystalle. Siehe B I.

Filtrat. Wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdunstet. Die so erhaltene braune Flüssigkeit wurde, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, einer Wasserdampfdestillation unterworfen.

Destillat. Siehe B II.

Kolbenrückstand. Es schieden sich gelbliche Krystalle aus, welche abfiltriert wurden.

Kristalle. Siehe B III.

Filtrat. Wurde weiter im Dampfstrom destilliert, bis alles flüchtige vertrieben war. Das Destillat wurde zu B II gegeben. Der Rückstand wurde mit Natronlauge in Überschuss versetzt und weiter im Wasserdampfstrom destilliert.

Destillat. Siehe B IV.

Kolbenrückstand. Wurde mit Überschuss an Salzsäure verdampft. Der Rückstand war organisch.

B. I. Bestand aus braunen Nadeln 0·34 gr. Sch.-P. 206—8°. Eine Probe löste sich leicht in Wasser. Die wässrige Lösung gab mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von Chlorsilber. Eine andere Probe gab, nach Diazotierung in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, eine tiefrote Färbung mit alkalischer R-salz-Lösung. Der Körper ist daher das salzsaure Salz einer primären Base. Er wurde, mit Natronlauge in Überschuss versetzt, einer Dampfdestillation unterworfen.

Destillat. Schied weisse Krystalle ab, welche abfiltriert wurden.

Krystalle. 0.15 gr. Sch.-P. 79—81°. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wurde der Körper rein erhalten mit Sch.-P. 79.5°—80°. Aus Petroläther krystallisierte der Körper in langen, weissen Nadeln. Er war nicht identisch mit gewöhnlichem Dibromanilin, denn beim Mischen der beiden Körper sank der Schmelzpunkt der Mischung auf etwa 50°, trotzdem beide Körper genau denselben Schmelzpunkt haben. Die Base war leicht löslich in Salzsäure und durch Alkali wieder fällbar. Nach Diazotierung mit $NaNO_2$ in HCl-Lösung, gab sie mit alkalischer R-salz-Lösung eine tiefrote Färbung. Sie enthielt Chlor und Brom, die in üblicher Weise nachgewiesen wurden durch Einwirkung von Natrium und Destillation des Produktes mit Chromsäuregemisch.

Analyse. 0.1118 gr. gaben 0.1799 gr. Halogensilber. Unter Annahme, dass letzteres die Zusammensetzung Ag Cl + Ag Br hat, finden wir:

Gef. an Halogen	56.04%
Ber. für $C_6H_3ClBrNH_2$	55.91%
Fehler	+ 0.13%

Der Körper ist daher ein bis jetzt unbekanntes Monochlormonobromanilin.

Filtrat. Wurde ausgeäthert. So wurden weitere 0.07 gr. der Base, Sch.-P. 78° erhalten

Aus Petroläther fast rein, Sch.-P. 79°—80°.

Kolbenrückstand. Wurde verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht.

Rückstand. Anorganisch.

Alkoholischer Auszug. Hinterliess beim Verdunsten sehr wenig eines festen, dunklen Körpers. Sch.-P. ca. 140° sehr unbestimmt.

B. II. Wurden in verschiedenen Fraktionen aufgefangen. Alle waren farblos. In der ersten Fraktion war auch eine halbflüssige, teilweise krystallinische Substanz vorhanden.

Fraktion 1. Wurde mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wurde mit Ätzkali getrocknet und verdampft. Der

dickflüssige Rückstand wurde mit Essigsäureanhydrid gekocht, worauf Wasser zugefügt und weiter gekocht wurde. So wurde eine farblose Lösung und ein braunes Öl gewonnen. Die Lösung wurde heiss dekantiert.

Lösung. Weisse Krystalle beim Abkühlen. Sch.-P. 100°—110°. Aus Petroläther umkrystallisiert, rein. Sch.-P. 117°—7.5°.

Öl. Erstarrte beim Abkühlen. Aus Alkohol umkrystallisiert, 0.5 gr. weisser Nadeln, Sch.-P. 113°—5°. Wurde mit Petroläther ausgekocht und filtriert.

Filtrat. Beim Abkühlen schieden sich weisse Nadeln aus, rein, vom Sch.-P. 117.5°—8°.

Rückstand. Aus mehr Petroläther umkrystallisiert, wurden 0.01 gr. weisser Nadeln erhalten, rein, vom Sch.-P. 142°—3°. Eine Probe wurde mit Natrium erhitzt, filtriert, mit Salpetersäure in Überschuss versetzt und dann Silbernitrat zugefügt. So wurde ein weisser Niederschlag mit sehr schwachem Stich ins gelbliche erhalten. Die Substanz enthält also Chlor und vielleicht auch Brom. Aus Mangel an Material konnte sie nicht weiter geprüft werden. Sie war nicht identisch mit o-p-Dichloracetanilid, denn beim Mischen mit demselben wurde eine Mischung vom Sch.-P. ca. 100° erhalten.

Fraktion 2. Wurde mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Ätzkali getrocknet, verdampft, der Rückstand mit Essigsäureanhydrid gekocht, Wasser zugefügt und wieder gekocht. Das Ganze erstarrte zu 1·4 gr. einer weissen Substanz, Sch.-P. 110°. Durch Umkrystallisieren, erst aus Wasser und dann aus Alkohol wurde der Körper rein erhalten vom Sch.-P. 117°—8°. 0·39 gr. identisch mit dem Körper aus Fraktion 1. Der Körper enthielt Chlor und Brom.

Analyse. 0,0838 gr. gaben 0,1132 gr. Halogensilber, worin 0,0733 gr. Silber.

	Gefunden.	Ber. für $C_6H_3Cl.Br.NHCOCH^3$.	*Fehler.*
Cl.	13·7%	14·3%	—0·6%
Br.	33·9%	32·2%	+1·7%

0·24 gr. der Substanz wurden mit 1 ccm. Salzsäure unter Druck bei 100° erhitzt. Die resultierende Masse gab bei der Behandlung mit Natronlauge ein gelbes Öl.

Fraktion 3. Wurde ausgeäthert, mit Ätzkali getrocknet, verdunstet und aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden fast reine Krystalle vom Sch.-P. 79°. 5—80° erhalten, identisch mit der Base aus Fraktion 1.

B. III. 1.12 gr. Sch.-P. ca. 200°. Mit Natronlauge erhitzt, wurden weisse Krystalle vom Sch. P. 76—8° erhalten, welche aus Alkohol umkrystallisiert rein erhalten wurden vom Sch.-P. 79°·5—80° und identisch mit der Base aus B. I.

B. IV. Enthielt weisse Krystalle vom Sch.-P. 92—4° 0·03 gr. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert Sch.-P. 77° C. nicht genug um weiter zu verarbeiten.

C. Wurde mit Ätzkali getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb eine dunkelgefärbte, halbfeste, krystallinische Masse, welche, nach Zusatz von Natronlauge, im Wasserdampfstrom destilliert wurde.

Fraktion 1. Trübe Flüssigkeit und halbfeste Masse. Das Ganze wurde ausgeäthert, der Ätherauszug mit Ätzkali getrocknet und verdunstet. Der halbfeste Rückstand wurde auf Thon gestrichen.

Rückstand. Wenige weisse Nadeln. Sch.-P. ca. 70°.

Die Thonscherbe wurde mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten hinterliess der Äther wenig gelbes Öl.

Fraktion 2. Trübe Flüssigkeit, weisse Krystalle enthaltend. Diese wurden abfiltriert. 0·7 gr. Sch.-P. 71—2°. Aus Alkohol umkrystallisiert wurde der Körper rein erhalten vom Sch.-P. 79°·5—80°, identisch mit der Base aus B. I.

D. Wurde mit geglühter Potasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Nur eine Spur von Rückstand wurde erhalten, welche sich durch folgende Reaktionen als ein Paraamidophenol erwies.

Mit Ferrichloridlösung wurde eine purpurne Färbung; und beim Erwärmen Chinongeruch beobachtet.

Die alkalische Lösung gab mit α-Naphtollösung und Ferricyankalium eine tiefblaue Färbung.

E. Wurde verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Der Rückstand war anorganisch und der alkoholische Auszug hinterliess beim Verdunsten eine pechartige Masse.

Nebenversuch.

0·56 gr. Monobrommonochloranilin, Sch.-P. $79^0 \cdot 5 - 80^0$, nach obiger Reaktion aus 8 gr. m-$C_6H_4Br.NH\,OH$ erhalten, wurden 20 Minuten lang mit Essigsäureanhydrid gekocht. Dann wurde mit wenig Alkohol versetzt und auf dem Wasserbad verdunstet. Der Rückstand erstarrte zu einer etwas harzigen Masse, die auf Thon gestrichen wurde, Sch.-P. ca. 90^0. Dann wurde mit wenig Ligroïn gekocht und filtriert.

Ligroïnauszug. Beim Kühlen schieden sich wenige weisse Krystalle aus vom Sch.-P. $91^0 - 2^0$.

Rückstand. Löste sich leicht in Alkohol, woraus mit Wasser ausgespritzt weisse Krystalle, Sch.-P. 125^0. Aus Alkohol umkrystallisiert, wurde der Körper rein erhalten vom Schmelzpunkt **125.5°**.

Es entstand also bei Einwirkung von Salzsäure, neben viel Harz, hauptsächlich s Dimetabromazoxybenzol, ausserdem zwei Monochlormonobromaniline und ein blauer Farbstoff, der nicht näher untersucht wurde.

Einwirkung wässriger Bromwasserstoffsäure.

15.7 gr. m-$C_6H_4Br.NH\,OH$ wurden mit 300 ccm. Bromwasserstoffsäure, 200 ccm. einer Säure vom spec. Gew. 1.50 enthaltend, gekocht bis eine Probe keinen Chinongeruch beim Kochen mit $FeCl_3$ abgab. In 3 Minuten war die Reaktion beendet.

Die Farbe der Flüssigkeit änderte sich hierbei von grau, mit flockigem Niederschlag, nach ziegelrot, gelb und endlich dunkel schmutzig braun. Zugleich verschwand der Niederschlag und es setzte sich allmählich eine dunkle Flüssigkeit ab. Beim schwachen Abkühlen erstarrte der Bodensatz und zugleich schieden sich weisse Krystalle aus der Flüssigkeit ab. Das ganze wurde filtriert.

Niederschlag. Siehe A.

Filtrat. Beim weiteren Abkühlen wurden nochmals weisse Krystalle abgeschieden. Es wurde wieder filtriert.

Krystalle. Siehe B.

Filtrat. Wurde ausgeäthert. Hierzu war sehr viel Äther nötig.

Äther-Extrakt. Braungelb. Siehe C.

Wässrige Lösung. War immer noch braun. Sie wurde mit Kalilauge in Überschuss versetzt. Hierbei schied sich Bromkalium aus und wurde abfiltriert Dann wurde die Lösung wieder ausgeäthert.

Äther-Extrakt. Blau. Siehe D.

Wässrige Lösung wurde mit CO_2 gesättigt und ausgeäthert.

Äther-Extrakt. Siehe E.

Wässrige Lösung wurde verdampft. Rückstand anorganisch.

A. Bestand aus einer schwarzen, harten erstarrten Masse und weissen Krystallen. Die beiden Teile konnten leicht mechanisch getrennt werden.

Krystalle. Wurden blau und schmierig an der Luft und gaben dann 0.52 gr. Sch.-P. ca. 200^0.

Feste Masse. Wurde gepulvert und auf Thon gestrichen. 7.95 gr. Sch.-P. 105^0 bis 7^0 C. Siehe A I.

A. I. Wurde aus Alkohol umkrystallisiert unter Benutzung von Tierkohle.

Krystalle. 4.0 gr. beinahe weiss, mit Stich ins gelbliche. Sch.-P. 108.5° bis 9°. Wieder aus Alkohol mit Tierkohle krystallisiert. Sch.-P. **109°–10° C.** Fast weisse Nadeln, mit Stich ins gelbliche, konstant aus Alkohol und aus Petroläther. Identisch mit s-Meta-dibromazoxybenzol aus Einwirkung von Salzsäure.

Filtrat. Beim Verdunsten wurden 0.7 gr. erhalten. Sch.-P. 108° C. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zugabe von Tierkohle wurde der Azoxykörper fast rein erhalten. Sch.-P. 108° – 9° C. Beim Verdunsten der übrigen Mutterlaugen hinterblieb eine tiefblaue klebrige Masse. Auf Thon gestrichen 1.7 gr. Sch.-P. ca. 190° C.

B. Die Krystalle wurden blau und schmierig an der Luft. Auf Thon gestrichen 0.1 gr. Sch.-P. ca. 200° C.

C. Der grösste Teil des Äthers wurde verdampft. Es schieden sich braune Krystalle hierbei aus, die filtriert wurden.

Krystalle. 1.7 gr. Sch.-P. 212° C. Beim Erhitzen einer Probe mit Wasser schied sich ein braunes Öl ab. Der wässrige Teil gab mit Natronlauge eine weisse Fällung. Das Ganze wurde mit Wasser versetzt, etwas Natronlauge zugefügt und dann mit Äther ausgeschüttelt.

Filtrat. Wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und verdunstet. Es hinterblieb sehr wenig braunes Harz.

Äther-Extrakt. Wurde mit KOH getrocknet und dann der Äther unter Benützung einer Hempel-Kolonne abdestilliert.

Wässriger Rückstand. Wurde mit H Br in Überschuss und dann mit Na H SO_3 in Überschuss, versetzt und alsdann ausgeäthert.

Rückstand. Braunes Öl, das erst nach einiger Zeit erstarrte. Siehe C I.

Äther-Destillat. Siehe C II.

Äther-Extrakt. Wurde mit K_2CO_3 getrocknet und dann verdampft. Weisser, krystallinischer Rückstand, aber nur in Spuren. Die alkalische Lösung gab mit alkalischer α-Naphthol-Lösung und K_3 H Cy_6 eine tief-blaue Färbung. Mit Fe Cl_3-lösung Chinongeruch.

Also Spuren eines p-Amidophenols.

Wässriger Rückstand wurde verdampft. Der Rückstand war anorganisch.

C. I. Gelblich weisse Krystalle. 0.5 gr. wurden in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefüllt. Die Substanz wurde auf diese Weise in weissen Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt *53° C.* erhalten.

Sie war sehr löslich in Alkohol, Petroläther und Benzol. Sie war auch leicht löslich in verdünnter Salzsäure. Die diazotierte salzsaure Lösung gab mit alkalischer R-salz-Lösung eine tiefrote Färbung.

Analyse. 0.0883 gr. gaben 0.1327 gr. Ag Br.

Gefunden.	63.95	Prozent Br.
Berechnet (für C_6H_3 Br. NH_2)	63.75	»
Fehler.	+ 0.20	»

Der Körper ist daher ein Dibromanilin.

C. II. Eine Probe wurde nach Zusatz von Salzsäure verdampft, gab aber hierbei keinen Rückstand.

D. wurde beim Trocknen mit Kali grün. Der Äther wurde abgedampft. Der so erhaltene Rückstand war gering, dunkelbraun und dickflüssig. Er wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ein Wasserdampfstrom destilliert.

Destillat enthielt eine weisse halbfeste Masse. Wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und verdampft. Rückstand siehe D I.	**Rückstand.** Wurde mit Natronlauge in Überschuss versetzt und die Destillation im Wasserdampfstrom fortgesetzt.	
	Destillat. Enthielt eine fast feste weisse Masse. Wurde ausgeäthert. Der Äther-Extrakt mit Na_2SO_4 getrocknet, hinterliess beim Verdampfen den Rückstand D II.	**Kolbenrückstand.** Wurde mit H Cl angesäuert und verdampft. Bald schied sich eine braune harzige Masse aus und wurde auf Thon gestrichen, wo sie bald erstarrte.
		0.22 gr. Sch.-P. ca. 112°. Unlöslich in Wasser und in Salzsäure. Hinterlässt keine Asche beim Verbrennen. Aus Alkohol mit Tierkohle Sch.-P. unbestimmt, ca. 95° C.
		Wässriger Rückstand. Beim Verdampfen hinterblieben anorganische Salze.

Es wurde versucht D I und D II behufs Identifizierung zu acetylieren, aber ohne Erfolg.

E. wurde mit Potasche getrocknet und der Äther verdunstet. Eine sehr kleine Quantität einer braunen beliebigen Masse wurde erhalten, leicht löslich in Natronlauge. Die alka-

lische Lösung gab mit α-Naphthollösung mit K_3FeCy_6 eine tiefblaue Färbung. Mit $FeCl_3$-Lösung wurde eine purpurne Färbung erhalten und Chinongeruch beim Erwärmen. Die Substanz enthielt also ein p-Amidophenol.

Es entstand also zu etwa 50 % *s*-Dimetabromazoxybenzol, ein blauer Farbstoff zu etwa 15 % und etwa 3 % eines Dibromanilins.

Einwirkung gasförmiger schwefliger Säure.

1. In 95-prozentigem Alkohol.

5 gr. Metabrom-β-phenylhydroxylamin wurden in 90 ccm. 95 %igem Alkohol gelöst und, unter Abkühlung mit Wasser, schweflige Säure eingeleitet etwa eine Stunde. Es entstand ein reichlicher weisser Niederschlag und die Flüssigkeit reduzierte nicht mehr Fehlingsche Lösung, gab auch keinen Nitrosogeruch mehr mit Ferrichlorid. Es wurde filtriert und mit Alkohol nachgewaschen.

Filtrat. Luft wurde schnell durchgesaugt bis alle schweflige Säure entfernt war. Dann wurde der entstandene weisse Niederschlag abfiltriert.

Niederschlag wurde in der Kälte mit verdünnter Natronlauge versetzt, filtriert und mit Wasser nachgewaschen.

Niederschlag. Siehe I A.	**Filtrat.** Siehe I B.

Niederschlag wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt und filtriert.

Niederschlag. Siehe II A.	**Filtrat.** Siehe II B.

Filtrat. Natronlauge wurde in Überschuss zugefügt und die entstandene krystallinische Fällung abfiltriert.

Niederschlag. Siehe III.	**Filtrat.** Siehe IV.

I A und II A. Zusammen 0 · 3 gr. Beide hatten Schmelzpunkt 110° und gaben mit konzentrierter Schwefelsäure die Reaktion auf s-Metadibromazoxybenzol. Aus Alkohol um-

krystallisiert wurde der Körper rein erhalten, Sch.-P. 109—10° und erwies sich als identisch mit dem bei anderen Reaktionen erhaltenen.

I B. Wurde erschöpfend ausgeäthert.

Äther-auszug. Siehe I C.	**Wässrige Lösung.** Der gelöste Äther wurde verdampft, das Ganze abgekühlt und mit Salzsäure in Überschuss versetzt. Es entstand ein weisser Niederschlag, welcher abfiltriert wurde.	
	Niederschlag. Eine Probe gab mit Salzsäure und Chlorbarium keine Fällung beim Kochen, ist also die Sulphonsäure $C_6H_3Br.NH_2 \cdot SO_3H$.	**Filtrat.** Eine Probe, mit Chlorbarium in Überschuss versetzt, filtriert und dann gekocht, gab keine weitere Fällung. Sulphaminsäure war daher nicht vorhanden. Durch Eindampfen wurde mehr Sulphonsäure erhalten, welche durch Lösen in Alkali und Fällen mit Salzsäure gereinigt werden konnte.

Die so erhaltene Sulphonsäure verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sie wurde durch Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle gereinigt und fiel in weissen Nädelchen aus, ziemlich löslich in heissem Wasser, in der Kälte darin nicht sehr löslich.

Analyse. Die luft-trockne Substanz verliert nicht an Gewicht, weder durch Verbleiben in vacuo über Schwefelsäure, noch durch Erhitzen auf 120°, enthält also kein Krystallwasser.

0·1041 gr. gaben 0·0967 gr. $BaSO_4$. (Nach Carius bestimmt.)

	Ber. für $C_6H_3Br.SO_3H \cdot NH_2$.	*Gefunden.*	*Fehler.*
Prozent S.	12·70%	12·76%	0·06%

II B. Wurde erschöpfend ausgeäthert.

Äther-auszug. Siehe II C.	**Wässrige Lösung.** Der Äther wurde verdampft und mit Salzsäure in Überschuss versetzt. Hierbei entstand kein Niederschlag. Die Flüssigkeit enthielt nur Spuren einer Sulphaminsäure, denn eine Probe, mit Chlorbarium in Überschuss versetzt, filtriert und gekocht, gab nur eine Trübung. Verdampft, gab die Flüssigkeit einen Rückstand, von dem nur eine Spur in absolutem Alkohol löslich war. Der Rest war anorganisch.

III. 0·03 gr. Sch.-P. 108—9°. Gab mit konzentrierter Schwefelsäure die Reaktion auf s-Metadibromazoxybenzol. Aus Alkohol mit Tierkohle Sch.-P. 109—10°.

IV. Nach Verdampfen des grössten Teils der alkalischen Lösung, wurde erschöpfend ausgeäthert.

Äther-Extrakt. Siehe IV A.

Wässrige Lösung. Wurde teilweise verdunstet. Hierbei schieden sich lange, dünne, weisse Nadeln aus. Beim Abkühlen entstand ein weisser, krystallinischer Niederschlag. Dieser wurde abgesaugt.

Niederschlag. Gab mit Salzsäure und Chlorbarium in der Kälte keine Fällung, massenhaft dagegen beim Kochen. Mit Salpetersäure und Silbernitrat war ziemlich viel Chlorid nachweisbar. Das Ganze wurde mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockne verdampt und mit absolutem Alkohol ausgelaugt. Es verblieb ein kleiner Rückstand von Kochsalz.

Alkoholische Lösung. Siehe IV B.

Filtrat. Wurde ebenfalls mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgesaugt.

Alkoholische Lösung. Siehe IV C.

IV B und IV C, gaben beim teilweisen Verdunsten silberweise Blätter von sulfaminsaurem Natrium. Diese wurden umkrystallisiert durch Lösen in Alkohol, Fällen mit Äther und Waschen mit einer Mischung von Äther und Alkohol. So wurden 0·54 gr. erhalten. Das Salz enthielt immer noch ziemlich viel Chlorid und war äusserst hygroskopisch. Beim Kochen mit Salzsäure und Chlorbarium gab es massenhaft Bariumsulfat.

I C, II C und IV A wurde vereinigt, mit Ätzkali getrocknet und der Äther abdestilliert. So wurde ein braunes Öl erhalten, welches kleine Krystalle enthielt. Es löste sich leicht in Salzsäure, und die mit Natriumnitrit diazotierte Lösung gab mit alkalischer R-Salz-Lösung einen roten Farbstoff. Die Menge der erhaltenen Base war gering.

Das ganze wurde eine Zeit lang mit Essigsäureanhydrid gekocht, mit Wasser versetzt und weiter gekocht. Beim Ab-

kühlen wurde eine halbfeste Masse erhalten, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, weisse Nadeln bildete. Sch.-P 82°. Aus verdünntem Alkohol, Sch.-P. 84° C. konstant.

Das Metabromacetanilid schmilzt bei 84° [1]).

2. In 60-prozentigem Alkohol.

1 gr. m-Brom-β-phenylhydroxylamin wurde in 40 ccm. 60%igem Alkohol gelöst und schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Der entstandene weisse Niederschlag wurde abfiltriert.

Niederschlag. Siehe I.

Filtrat. Luft wurde durchgesaugt bis zur Entfernung aller schwefligen Säure. Der dabei entstandene Niederschlag wurde abgesaugt.

Niederschlag. Siehe II.

Filtrat. Wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann ausgeäthert. Der wässrige Rückstand wurde mit Salzsäure neutralisiert, der Äther verdampft und Chlorbarium zugesetzt bis eben alle Sulfate gefällt waren. Dann wurde filtriert, zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol ausgesaugt. Aus dem Alkohol konnte mit Äther 0.315 gr. sulfaminsaures Natrium gefällt werden. Es enthielt etwas Chlorid, wurde aber nicht weiter gereinigt. Es war nicht hygroskopisch.

I und II wurden mit Natronlauge versetzt und wieder filtriert. Die Filtrate gaben beim Ansäuern keine Fällungen, es waren also höchstens Spuren der Sulfonsäure vorhanden. Die Rückstände waren s-Dimetabromazoxybenzol.

3. Bereitung des Barium-Salzes der m-Bromphenylsulfaminsäure.

1 gr. m-$C_6H_4Br.NHOH$ wurde in 40 ccm. 60%igem Alkohol gelöst und schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Dann wurde der Überschuss an schweflige Säure durch einen Luftstrom vertrieben, filtriert, das Filtrat mit Überschuss an Bariumhydrat versetzt und wieder filtriert. Dann wurde der Alkohol auf dem Wasserbad vertrieben und die

Flüssigkeit erschöpfend ausgeäthert. Die wässrige Flüssigkeit wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, vom Bariumsulfat abfiltriert und unter Zusatz von etwas Ammoniaklösung auf dem Wasserbad verdunstet. Hierbei schieden sich beim Abkühlen weisse Krystalle aus. Diese wurden abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen.

Krystalle. Die lufttrockne Krystalle verloren in vacuo über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht an Gewicht. Sie waren im warmen Wasser leicht löslich und spalteten beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren Bariumsulfat ab. Salpetrige Säure verursachte die Bariumsulfat-Abscheidung schon in der Kälte.

Mutterlaugen gaben beim weiteren Verdunsten Krystalle, deren wässrige Lösung mit Salzsäure prächtige weisse Nadeln der Sulfonsäure lieferte. Sie enthielten nur Spuren der Sulfaminsäure, denn beim Kochen mit Salzsäure lieferten sie nur Spuren von Bariumsulfat.

Analyse. 0,1278 gr. geben beim Kochen mit Salzsäure und etwas Bariumchlorid 0,0711 gr. Ba SO_4

	Gef.	*Ber.* für $[C_6H_4Br.NHSO_3]_2Ba$
S.	10,01 %	7,64 %

Die Substanz enthält daher 76,3 % des wasserfreien Bariumsalzes.

$[C_6H_4Br.NHSO_3]_2Ba.\ 10\,H_2O$ würde 7,81 % S enthalten.

Einwirkung von Diazosalzen.

1. Einwirkung auf Diazobenzolchlorid.

1,5 gr. m-Brom-β-Phenylhydroxylamin wurde in möglichst wenig Alkohol unter Eiskühlung gelöst und diese Lösung einer equimolekularer Menge Diazobenzolchlorid-Lösung zugesetzt. Es entstand sofort eine grünlich-gelbe, krystallinische Fällung. Das ganze wurde 15 Minuten stehen gelassen und der Nieder-

schlag dann abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat gab nach Zusatz von Natriumacetat keine weitere Fällung.

Es wurden so 1·75 gr. Substanz erhalten (76 Prozent der Theorie) vom Sch.-P. 135°. Aus Alkohol umkrystallisiert, konstanter Sch.-P. 136°.

Analyse. 0·1339 gr. gaben 17·6 ccm. N bei 14° und 713 mm. Druck.

0·0966 gr. » 0·0628 g. Ag Br.

Ber. für $C_6H_5-N_2-N(OH)\cdot C_6H_4Br$.		*Gef.*	*Fehler.*
N.	14·38%	14·53%	+0·15%
Br.	27·40%	27·66%	+0·26%

Fast weisse Krystalle mit einem gelblichen Stich, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther. In Äther sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt ist verschieden je nach Art des Erhitzens und von Gasentwicklung begleitet. Der oben angegebene, wie alle anderen in diesem Kapitel angegebenen Schmelzpunkte der Condensationsprodukte mit Diazokörpern, wurde erhalten durch eintauchen in ein Bad etwa 4° unterhalb des Schmelzpunktes und sofortiges langsames Erhitzen in einer etwa 1·5 mm. weiten Röhre. Die alkoholische Lösung der Substanz gibt mit Ferrichlorid eine tiefe, grüne Färbung und mit Kupferacetat einen grünen Niederschlag. Mit Eisessig und eine Spur α-Naphthylamin entsteht keine Färbung in der Kälte, aber beim Erwärmen wird die Lösung kirschrot. Wird die alkoholische Lösung der Substanz in Natronlauge gegossen, so entsteht eine tiefgelbe Lösung, dagegen fällt Wasser die Substanz sofort aus, demnach besitzt sie schwach basische Eigenschaften. Sie ist lichtempfindlich.

2. Einwirkung auf Paradiazotoluolchlorid.

1 gr. m-Brom-β-phenylhydroxylamin wurde in 10 ccm. Alkohol gelöst, mit Eis gekühlt und zu einer eiskalten Lösung einer äquivalenten Menge Paradiazotoluolchlorid gegossen. Sofort erfolgte eine gelbe Fällung. Nach einer halben Stunde

wurde diese abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. 1 · 4 gr. Sch.-P. 133° C. (86% der Theorie.) Durch Umkrystallisieren entweder erst aus Benzol und dann aus Petroläther, oder erst aus Alkohol und dann aus Benzol, erhält man den Körper rein mit Sch.-P. 133 · 5° C. Der Körper schmilzt unter Gasentwicklung.

Analyse. 0 · 1446 gr. gaben 18 · 3 ccm. N bei 16° und 723 mm.

0 · 0968 » » 0 · 0585 gr. Ag Br.

Ber. für $Br\,C_6H_4-N(OH)-N_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.		*Gef.*	*Fehler.*
N.	14 · 00%	13 · 72%	+ 0 · 28%
Br.	26 · 14%	25 · 72%	+ 0 · 42%

Hellgelbe, verfilzte Nadeln. Schmelzpunkt ändert sich mit der Art des Erhitzens. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und in Petroläther. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine intensive violett-grüne Färbung in der Kälte und Nitrosogeruch beim Kochen. Mit Kupferacetat gibt die alkoholische Lösung eine grüne, krystallinische Fällung. In Natronlauge gegossen gibt sie eine tiefgelbe, klare Lösung, durch viel Wasser und durch Säuren zersetzt unter Fällung der ursprünglichen Verbindung. Die Substanz reduziert nicht Fehlingsche Lösung, wird durch Säuren in der Wärme unter Gasentwicklung zersetzt und gibt mit Eisessig und α-Naphthylamin in der Wärme eine Bordeaux-rote, in der Kälte, erst beim stehen, eine violettrote Färbung. Der Körper ist lichtempfindlich.

3. Einwirkung auf Parabromdiazobenzolchlorid.

1 gr. m-Brom-β-phenylhydroxylamin wurde in Alkohol gelöst und einer äquivalenten Menge Parabromdiazobenzolchlorid-Lösung zugesetzt. Sofort schieden sich gelbe Krystalle aus. Das ganze wurde eine halbe Stunde lang stehen gelassen, dann abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat gab mit Natriumacetat keine weitere Fällung. Es wurden auf dieser Weise 1 · 55 gr. (95% der Theorie) Sch.-

P. 145° erhalten. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol wurden hellgelbe, flockige Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 153°·5–4° erhalten.

Analysen. 0·2022 gr. gaben 21·3 ccm. N bei 15·5° und 717 mm.
0·0982 » » 0·1010 gr. Ag Br.
0·1192 » » 0·1207 » »

Ber. für $C_6H_4Br \cdot N(OH) - N_2C_6H_4Br$.		*Gefunden.*	*Fehler.*
N.	11·32%	11·58	+0·26
Br.	43·12%	43·77	+0·65
	»	43·09	+0·03

Die Substanz schmilzt unter Gasentwicklung. Der Schmelzpunkt hängt von der Art des Erhitzens ab. Sie ist schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Äther und Petroläther, leicht löslich in Benzol. Die alkoholische Lösung gibt eine schmutzig-grüne Färbung mit Ferrichlorid und eine grüne Fällung mit Kupferacetat. In Natronlauge gegossen gibt die alkoholische Lösung eine tief-grünlich-gelbe, klare Lösung. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt der Körper eine tiefgelbe Lösung. Mit α-Naphthylamin und Eisessig erhält man keine Färbung in der Kälte, aber die Lösung wird in der Wärme kirschrot.

4. Einwirkung von Paranitrodiazobenzolchlorid.

1 gr. m-Brom-β-phenylhydroxylamin wurde in 50 cmm. Wasser, mit Salzsäure angesäuert, gelöst und eine äquivalente Menge einer Paranitrodiazobenzol-Lösung hinzugefügt. Sofort fiel ein dicker gelber Niederschlag aus. Das ganze wurde 25 Minuten stehen gelassen, wobei der Niederschlag flockig wurde. Dann wurde derselbe abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das Filtrat gab mit Natriumacetat keinen weiteren Niederschlag. Ausbeute 1·57 gr. (88% der Theorie.) Sch.-P. 178–90° C. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die Substanz rein erhalten als eine sehr filzige, goldgelbe Krystallmasse, Sch.-P. 190°, zusammengesetzt aus langen Nadeln.

Analyse. 0·1152 gr. gaben 17·6 ccm. N bei 721 mm. und 16° C.
0·1006 » » 15·7 » » bei 713·5 mm. und 18° C.
0·1126 » » 0·0638 gr. Ag Br.

Ber. für $BrC_6H_4-N(OH)-N_2-C_6H_4\cdot NO_2$.		*Gef.*	*Fehler.*
N.	16·61%	16·85	+0·24
	16·61%	16·84%	+0·23%
Br.	23·74%	24·11%	+0·37%

Der Schmelzpunkt ist veränderlich, je nach der Art des Erhitzens, und durch Gasentwicklung gekennzeichnet. Die Substanz ist lichtempfindlich und wird am Licht allmählich braun. Sie ist schwer löslich in Alkohol in der Wärme und fast unlöslich darin in der Kälte, fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Petroläther, ziemlich schwer löslich in Benzol und in Aceton, ziemlich leicht löslich in Eisessig. Die alkoholische Lösung gibt keine Färbung mit Ferrichlorid in der Kälte, vielleicht wegen der grossen Verdünnung der Lösung, gibt aber beim Erwärmen eine olivenbraune Färbung. Die Lösung in Aceton gibt mit Ferrichlorid in der Kälte eine grünstichig-violettbraune Färbung, und mit Kupferacetat einen grünen Niederschlag.

Mit α-Naphthylamin und Eisessig entsteht keine Färbung in der Kälte. Beim Erwärmen tritt erst nach längerem Stehen der heissen Lösung eine schwachrote Färbung auf. Der Körper reduziert nicht Fehlingsche Lösung. In Natronlauge löst er sich mit tiefroter Farbe zu einer klaren Lösung, aus welcher sich allmählich violett-braune, an der Luft beständige, Krystalle abscheiden. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich ohne Gasentwicklung klar auf zu einer gelben Flüssigkeit.

Einwirkung von Aldehyden.

1. Einwirkung auf Benzaldehyd.

0 · 95 gr. m-Brom-β-phenlhydroxylamin und 0 · 54 gr. Benzaldehyd wurden beide in wenig kochendem Alkohol gelöst und die Lösungen gemischt. Dann wurde das ganze über Nacht stehen gelassen. Hierbei entstand kein Niederschlag. Wasser wurde dann hinzugefügt, wobei eine ölige Flüssigkeit ausfiel, und das ganze, was noch stark nach Benzaldehyd roch, wurde ziemlich lange gekocht bis der Geruch fast verschwunden war. Beim Abkühlen wurde das unten befindliche Öl fest. Das Wasser wurde dekantiert und die feste Masse aus Alkohol umkrystallisiert mit Hilfe von Tierkohle. So wurden 0 · 45 gr. hellbrauner Krystalle erhalten vom Sch.-P. 106°. Aus Petroläther umkrystallisiert weisse Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 119—20°.

Analyse. 0 · 1126 gr. gaben 5 · 8 ccm. N bei 23 · 5° und 715 mm.

	Ber. für $C_6H_5-CH(O)-N-C_6H_4Br$	*Gef.*	*Fehler*
N.	5,07 %	5,43 %	+ 0,36 %

Die Substanz wird am Licht allmählich braun. Sie ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther, woraus beim Verdunsten farblose glasglänzende Nadeln, leicht löslich in Petroläther und in Benzol.

2. Einwirkung auf Paranitrobenzaldehyd.

0 · 94 gr. m-Brom-β-phenylhydroxylamin wurden in 10 ccm, Alkohol, und 0 · 76 gr. Paranitrobenzaldehyd in 14 ccm. Alkohol gelöst. Beide Lösungen wurden gemischt, erwärmt und stehen gelassen. Der gewünschte Körper schied sich in langen, gelben Nadeln aus, welche abgesaugt wurden. 1 · 17 gr. Sch.-P. 168—9° C. Aus der Mutterlauge konnten durch Verdunsten zwei weitere Krystallmengen gewonnen werden, 0 · 13 gr. Sch.-P. 165°—6° und 0 · 13 gr. Sch.-P. 158—60°. Ganze Ausbeute

1 · 43 gr. (89 · 5% der Theorie). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol mit Tierkohle hatte die erste Ausscheidung den konstanten Schmelzpunkt 168 · 2° C.

Analyse. 0 · 1027 gr. gaben 0 · 0615 gr. Ag. Br.

Ber. für $NO_2-C_6H_4-CH(O)-N-C_6H_4Br$.	*Gef.*	*Fehler*
24 · 9%	25 · 48%	+ 0 · 56%

Sehr kleine gelbe verfilzte Krystalle, ziemlich leicht löslich in warmem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, schwer löslich in Äther, selbst beim Kochen, sehr unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Benzol zu einer tiefgelben Lösung, aus welcher der Körper beim Abkühlen sich gut ausscheidet, schwer löslich in Wasser. Der Körper wird von Kalilauge zersetzt aber nicht gelöst.

3. Einwirkung auf Metanitrobenzaldehyd.

0 · 94 gr. m-Brom-β-phenylhydroxylamin wurden in 10 ccm. Alkohol gelöst und zu einer Lösung von 0 · 76 gr. m-Nitrobenzaldehyd in 24 ccm. Alkohol gefügt. Das ganze wurde erwärmt und stehen gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich leichte, hellgelbe Krystalle aus. Diese wurden abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. 1 · 05 gr. Sch.-P. 167—8°. Aus dem Filtrat schieden sich nach teilweisem Verdunsten noch 0 · 3 gr. aus. Sch.-P. 168—9°. Ganze Ausbeute 1 · 35 gr. (80% der Theorie). Aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert, lange, hellgelbe, filzige Nadeln. Sch.-P. 172° · 5—3°, konstant.

Analyse. 0 · 1265 gr. gaben 0 · 0754 gr. Ag. Br.

Ber. für $NO_2-C_6H_4-CH(O)-N-C_6H_4Br$.	*Gef.*	*Fehler*
24 · 92%	25 · 36%	0 · 44%

Der Körper ist schwer löslich in Petroläther und in Äther, ziemlich löslich in Alkohol, und sehr leicht löslich in Benzol.

4. Einwirkung auf Salicylaldehyd.

0 · 94 gr. m-Brom-β-phenylhydroxylamin und 0 · 63 gr. Salicylaldehyd wurden beide in kochendem Alkohol gelöst und

die Lösungen gemischt. Dann wurde eine Minute lang gekocht und nachher abgekühlt. Das ganze erstarrte zu einer Masse hellgelber Nadeln. Diese wurden abgesaugt. 1 · 22 gr. Sch.-P. 145° C. (78 % der Theorie). Aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert, goldgelbe Blätter vom konstanten Sch.-P. 149—50° C.

Analyse. 0 · 1094 gr. gaben 0 · 0702 gr. Ag Br.

Ber. für $C_6H_4(OH)-CH\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}N-C_6H_4Br$.		*Gef.*	*Fehler*
Br.	27 · 40 %	27 · 36 %	−0 · 04 %

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Äther, ziemlich schwer in Wasser. In Petroläther ist er ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus beim Abkühlen in feinen langen Nadeln. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt der Körper eine gelbe Lösung, die beim Erhitzen rotbraun wird. Er ist in Kalilauge leicht löslich zu einer tief rotgelben Lösung.

5. Einwirkung von Paraoxybenzaldehyd.

0 · 77 gr. m-Brom-β-phenylhydroxylamin und 0 · 5 gr. p-Oxybenzaldehyd wurden beide in wenig kochendem Alkohol gelöst. Dann wurden die Lösungen gemischt, das ganze zwei Minuten lang gekocht und abgekühlt. Beim Stehen schieden sich goldgelbe Krystalle in warzigen Klumpen aus.

Ausbeute. 0 · 75 gr. (60 % der Theorie), Sch.-P. 206°. Aus Alkohol mit Tierkohle krystallisiert, hellgelbe Nadeln vom konstanten Schmelzpunkt 206° C. Durch nochmaliges Umkrystallisieren mit Tierkohle wird zwar der Schmelzpunkt nicht geändert, aber der Körper wird farblos.

Analyse. 0 · 1883 gr. gaben 8 · 7 ccm. N. bei 719 mm. und 23°.

Ber. für $C_6H_4(OH)-CH\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}N-C_6H_4Br$.		*Gef.*	*Fehler*
N.	4 · 79 %	4 · 91 %	+0 · 12 %

Sehr unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther, auch in CS_2. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Kalilauge zu einer gelben Lösung, zersetzt durch Kochen unter Entwicklung von Nitrosogeruch.

Harnstoffderivate des Metabrom-β-phenylhydroxylamins.

1. Einwirkung von Phenylisocyanat.

1 gr. m-Brom-β-phenylhydroxylamin wurde in 5 · 5 ccm Benzol gelöst und 0 · 64 gr. Phenylisocyanat hinzugefügt. Die Flüssigkeit erwärmte sich sofort stark, und selbst in der Wärme schieden sich Krystalle aus. Beim Abkühlen wurde eine grosse Menge gelblicher Krystalle sofort erhalten. Diese wurden abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen. So wurden 1 · 27 gr. (77 · 5 % der Theorie) weisser Krystalle erhalten vom Schmelzpunkt 114° unter Gasentwicklung. Die Mutterlauge gab beim Verdunsten wenig braunes Harz. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Körper in Klumpen grosser, glasglänzender Krystalle erhalten vom konstanten Schmelzpunkt 148° · 5–9° · 5. Aus Alkohol mit Wasser ausgespritzt, oder aus Benzol, erhält man den Körper in schönen weissen Nadeln.

Analyse. 0 · 1261 gr. gaben 10 · 6 ccm. N bei 727 mm. und 24°.

Ber. für C_6H_5-NH-CO-N (OH)-C_6H_4 Br.	*Gef.*	*Fehler.*
N. 9 · 12 %	9 · 13 %	+ · 01 %

Der Körper ist leicht löslich in warmem Benzol, aber wenig löslich darin in der Kälte. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, sehr wenig löslich in Wasser, schwer löslich auch in Petroläther. Der Schmelzpunkt ändert sich mit der Art des Erhitzens und das Schmelzen ist von Zersetzung und heftiger Gasentwicklung begleitet. Obiger Schmelzpunkt wurde erhalten durch Eintauchen in ein Bad von 143° und langsames Erhitzen in einer Röhre von etwa 1 · 5 mm. Breite. Die alkoholische Lösung gibt mit Ferrichlorid eine tiefe grünblaue Färbung, durch Kochen unter Bildung von Nitrosodämpfen zerstört. Mit Silbernitrat und Ammoniak entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag. Der Körper ist in Natronlauge beim Erwärmen löslich und wird daraus durch Salzsäure unverändert gefüllt.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

1. 2 gr. m – Br. $C_6 H_4$ NHOH wurden in 36 ccm. Alkohol gelöst, mit etwas Natriumacetat versetzt und dann 4 · 8 gr. Benzoylchlorid allmählich unter Schütteln zugefügt. Eine weisse krystallinische Masse schied sich hierbei aus und wurde abfiltriert. 1 · 85 gr. Sch.-P. 108°. Sie wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei sich sehr wenig löste und der Rückstand, der, seiner Unlöslichkeit in Alkali wegen, für das Dibenzoylprodukt gehalten wurde, aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. So wurden kleine glänzende Nadeln erhalten vom Schmelzpunkt 108—10°, konstant aus Benzol und aus verdünntem Alkohol.

Analyse. 0 · 1147 gr. gaben 5 · 2 ccm. N. bei 20° · 5 und 728 mm.

Ber. für $C_6 H_4$ Br. N (OH.) CO $C_6 H_5$.		*Gef.*	*Fehler.*
N.	4 · 79%	4 · 93%	+ 0 · 14%

Ber. für $C_6 H_4$ Br. N (O. CO. $C_6 H_5$) CO $C_6 H_5$.		*Gef.*	*Fehler.*
N.	3 · 53%	4 · 93%	+ 1 · 40%

Nach der Stickstoffzahl zu urteilen, wäre der Körper also ein Monobenzoylprodukt. Er gab mit Ferrichlorid-Lösung eine kirschrote Färbung. 0 · 4 gr. der Substanz wurde in wenig kaltem Alkohol gelöst und in verdünnte Natronlauge gegossen. Die so erhaltene weisse Fällung wurde filtriert.

Fällung. 0.04 gr. (10% des Ganzen). Sch.-P. 134°—5°. Aus Alkohol rein in weissen Nadeln. Sch.-P. 135°—6°. Giebt keine Färbung mit Ferrichloryd und ist ganz unlöslich in Alkalien. Das **Dibenzoylprodukt** liegt also vor.

Filtrat. Wurde mit 20prozentiger Salzsäure gefällt. 0.4 gr. Sch.-P. 107°—8°. Aus verdünntem Alkohol rein in weissen Nadeln, Sch.-P. 110°—11°. Beim direkten Versetzen mit Natronlauge ist die Substanz schwierig löslich, aber in frisch gefälltem Zustande, z. B. aus Alkohol mit Wasser oder aus Alkali mit Säure gefällt, löst sie sich spielend in verdünnter Natronlauge. Sie giebt eine kirschrote Färbung mit Fe Cl3 und ist sehr leicht löslich in Benzol.

Wenn man den reinen Monobenzoylkörper mit ungefähr 10% des Dibenzoylkörpers mischt, so wird der Schmelzpunkt sehr wenig erniedrigt und die Mischung hat Sch.-P. 109—10°.

II. 1·5 gr. m – $C_6H_4Br.NHOH$ wurden in 120 ccm. Wasser gelöst, wenig Natriumbicarbonat zugegeben und 1·3 gr. Benzoylchlorid in kleinen Anteilen unter stetigem Schütteln zugegeben, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Hierbei schied sich die Substanz in flockigen Klumpen aus, welche abfiltriert wurden, mit Wasser nachgewaschen, und mit Natronlauge behandelt. Der Niederschlag ging fast gänzlich in Lösung und wurde daraus rein gefällt durch Salzsäure. Sch.-P. 109—10°. In allen Eigenschaften identisch mit dem Monobenzoylprodukt vom vorigen Versuch.

Einwirkung von Luft.

2·7 gr. m – C_6H_4 Br. NHOH wurden in 400 ccm. Wasser gelöst und Luft mehrere Stunden lang durchgesaugt bis das Hydroxylamin in der Flüssigkeit nicht mehr nachweisbar war. Dann wurde der entstandene weisse, flockige Niederschlag filtriert.

Niederschlag. 1.4 gr. Sch.-P. 110°–11°. Aus Alkohol mit Tierkohle rein. Sch.-P. 110° bis 111°. Hatte alle Reaktionen und Eigenschaften des s-Metadibromazoxybenzols.

Filtrat. Wurde ausgeäthert. Der Ätherauszug wurde dann mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt.

Ätherische Lösung. Wurde mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Vertreibung des Äthers verblieben gelblich-weisse Krystalle von sehr unbestimmten Sch.-P. 65°—95°. 0.25 gr. Löslich in konzentrierter H Cl. Die H Cl-Lösung giebt, nach Diazotierung mit Na NO_2, eine rote Färbung mit alkalischer α-Naphtholllösung. Demnach ist die Substanz eine primäre Base. Sie wurde mit Acetylchlorid behandelt. Das so erhaltene Acetylprodukt krystallisierte aus Alkohol rein in weissen Tafeln. Sch.-P. 111°—12°.

Salzsaurer Auszug. Wurde mit Natronlauge in Überschuss versetzt und mit Äther ausgeschüttelt.

Äther-Auszug. Wurde mit Kalihydrat getrocknet und der Äther vertrieben. Es hinterblieb eine kleine Menge weisser Krystalle, welche leicht an der Luft verflossen. Sie waren löslich, wenn auch nicht mit Leichtigkeit, in Salzsäure. Die Lösung gab, nach Diazotierung mit Na NO_2, eine rote Färbung mit alkalischer α-Naphtholllösung. Die Base wurde mit Acetylchlorid behandelt. Das so erhaltene Acetylprodukt wurde aus verdünntem Alkohol in weissen, halogenhaltigen Blättchen vom Sch.-P. 110°—11° erhalten.

Wässrige Lösung. Wurde mit Salzsäure in kleinem Überschuss und dann mit Natriumbisulfit versetzt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde mit Natriumsulfat getrocknet und verdunstet. Es hinterblieb sehr wenig Rückstand. Ein Anteil, in Natronlauge gelöst, gab mit alkalischer α-Naphthollösung und Ferricyankalium sofort eine intensiv blaue Färbung. Mit Fe Cl_3 und H Cl wurde beim Erhitzen Chinongeruch erhalten. Es lag also ein Paraamidophenol vor.

Es wird also der Hauptmenge nach s-Metadibromazoxybenzol gebildet, daneben eine halogenhaltige primäre Base und Spuren des p-Amidophenols.

Einwirkung von Natronlauge.

0 · 5 gr. feingepulvertes m – Br. $C_6 H_4 \cdot NHOH$ wurde allmählich unter Umrühren in eine kalte Lösung von 3 gr. Ätznatron in 7 ccm. Wasser eingetragen. Es wurde so, unter Entwicklung eines Geruchs nach Nitro- und Nitroso-Körpern, eine gelbe Emulsion gebildet. Diese wurde über Nacht stehen gelassen, mit Wasser auf 100 ccm. verdünnt und filtriert.

Das Filtrat wurde nicht untersucht.

Der Niederschlag bestand aus 0 · 35 gr. (70%) eines gelblich weissen Körpers vom Sch.-P. 110°. Aus Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert wurde er rein erhalten, Sch.-P. 110—11° und bestand aus s-Metadibromazoxybenzol.